

Flue gas desulphurization process

Publication number: CN1173386
Publication date: 1998-02-18
Inventor: ZHUANG YAHUI (CN)
Applicant: ECOTOPE CENTRE CHINESE ACADEMY (CN)
Classification:
- international: **B01D53/50; B01D53/50; (IPC1-7): B01D53/50**
- European:
Application number: CN19961006432 19960812
Priority number(s): CN19961006432 19960812

Report a data error here

Abstract of **CN1173386**

A process for desulfurizing the fume features that the absorbent (ferrous sulfate), oxidant (hydrogen peroxide, ClO₂, or potassium (sodium) chlorate), catalyst (oxides of iron or nitrogen) and regulator (sodium hydroxide) are used to react on the oxide of sulfur in coal fume in a certain condition to generate polymerized ferrous sulfate (PFS) which can be used as sewage treating agent. Its advantages include simple apparatus and operation and no environmental pollution.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 96106432.3

[43]公开日 1998年2月18日

[11] 公开号 CN 1173386A

[22]申请日 96.8.12

[71]申请人 中国科学院生态环境中心

地址 100085北京市海淀区双清路18号

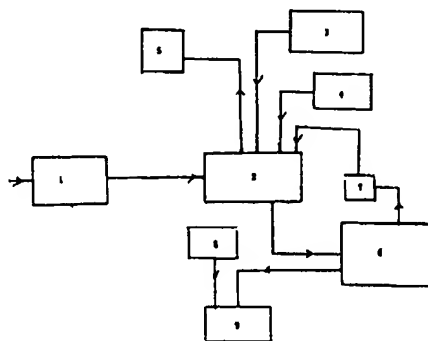
[72]发明人 庄亚辉

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 一种烟气脱硫方法

[57]摘要

本发明涉及一种以硫酸亚铁为吸收剂,以过氧化氢、二氧化氯或氯酸钾(钠)为氧化剂,以铁或氮氧化物为催化剂,以氢氧化钠为调节剂,在一定的条件下,与燃煤烟气的硫氧化物反应生成高效水处理药剂——聚合硫酸铁(PFS)。该脱硫方法使烟气中的有害物质(SO₂)参与污水处理药剂——聚合硫酸铁(PFS)的形成、所需设备简单,操作简单且稳定,过程中不产生新的废气、废渣和废水。



1. 一种以硫酸亚铁为吸收剂的脱硫方法,其特征在于:对于含硫氧化物的烟气,以硫酸亚铁为吸收剂,以过氧化氢、二氧化氯或氯酸钠为氧化剂,以铁或氮氧化物为催化剂,以氢氧化钠为调节剂,如以氯酸钠为氧化剂工艺条件控制为:

物料摩尔比: $[\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}}/[\text{Fe}^{2+}]_{\text{T}} < 1.46$

$$[\text{SO}_2]_{\text{T}}/[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} < 0.5$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{T}}/[\text{FeSO}_4 + \text{SO}_2]_{\text{T}} < 14.0$$

氧化剂氯酸钠消耗摩尔比:

$$[\text{NaClO}_3]_{\text{T}}/[\text{Fe}^{2+}]_{\text{T}} = 0.25 \sim 0.45$$

$$[\text{NaClO}_3]_{\text{T}}/[\text{SO}_2]_{\text{T}} = 0.55 \sim 0.75$$

反应温度:35~100℃

调节剂氢氧化钠的消耗摩尔比:

$$[\text{NaOH}]/[\text{Fe}^{3+}]_{\text{T}} = 0.04 \sim 0.08$$

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于(仍以氯酸钠为氧化剂):

物料摩尔比: $[\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}}/[\text{Fe}^{2+}]_{\text{T}} = 1.41$

$$[\text{SO}_2]_{\text{T}}/[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} = 0.48$$

$$[\text{H}_2\text{O}]_{\text{T}}/[\text{FeSO}_4 + \text{SO}_2]_{\text{T}} = 12.5$$

氧化剂氯酸钠消耗摩尔比:

$$[\text{NaClO}_3]_{\text{T}}/[\text{Fe}^{2+}]_{\text{T}} = 0.33$$

$$[\text{NaClO}_3]_{\text{T}}/[\text{SO}_2]_{\text{T}} = 0.67$$

反应温度:85℃

调节剂氢氧化钠的消耗摩尔比:

$$[\text{NaOH}]/[\text{Fe}^{3+}]_{\text{T}} = 0.05$$

$$[\text{NaOH}]/[\text{Fe}^{3+}]_{\text{T}} = 0.05$$

一种烟气脱硫方法

本发明涉及一种湿式烟气脱硫方法。

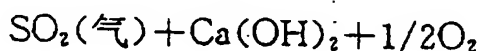
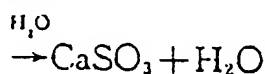
以烟气脱硫所用吸收介质的形态分类,烟气脱硫的方法分为干法和湿法两类,近几年,人们又开始进行半干半湿法的研究开发工作。

干法烟气脱硫技术又分为石灰法喷雾干燥脱硫、复合金属氧化物干法烟气脱硫,电子束烟气脱硫等。

石灰法喷雾干燥脱硫工艺流程分为 4 个系统,它们分别是石灰乳液制备系统、喷雾干燥脱硫塔、除尘系统、喷雾干燥脱硫监控系统。主要脱硫反应过程有:

生石灰制浆: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$

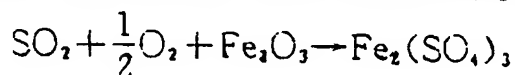
脱硫总反应: $\text{SO}_2(\text{气}) + \text{Ca}(\text{OH})_2$



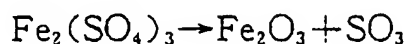
运行过程是把定量的袋装石灰加入定量水槽中混合消化配制成一定浓度的乳液,经过滤后经过乳液泵打入高位槽。高位槽的作用是赋予由此至喷雾器间给料管一个恒定的压力,以保证给料调节系统的稳定运行。吸收液经喷雾器在干燥塔内雾化与经过气流分布器进入干燥塔的烟气混合反应。反应的终产物在干燥塔底部和高效除尘器中收集下来。

石灰喷雾干燥脱硫方法比较简单,无循环水处理系统,占地不大,但该法的石灰利用率低,实际脱硫效率只有 50~60%,对石灰质量要求较高,对喷雾器质量要求较高,常用的喷雾器有三种,它们分别是旋转式喷雾器,压力式喷雾器,气流式喷雾器,往往因为石灰乳液的浓度不均以及粒度不均等因素而引起雾化难,易出现故障,从而影响喷雾干燥脱硫监控系统的正常操作,中国优质石灰资源并不丰富,建筑行业和化学工业的迅速发展已经使优质石灰市场非常紧张,如果烟气脱硫参与优质石灰市场竞争,势必导致优质石灰价格上升,从而增加烟气脱硫费用。

中国太原工业大学发明的干法烟气脱硫工艺中的脱硫剂及其制备方法部分已获中国专利(B01D53/34、B01D53/36 85104062)该工艺以含铁矿渣(Fe_2O_3)和烟泥等工业废料为主要原料,以活性炭或粮食面粉、氨水作为造孔剂进行脱硫,该工艺主要有脱硫、再生、制酸三个步骤构成,脱硫过程的重要反应为:



反应温变为 $400\sim 470^{\circ}\text{C}$, 烟气中 SO_2 的浓度和所要求的脱硫率决定了脱硫剂加入量, 再生反应为:

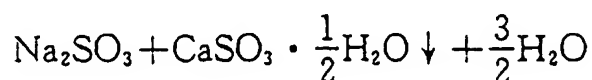
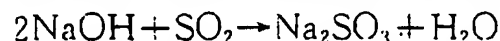
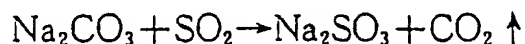


反应温度为 $600\sim 660^{\circ}\text{C}$, 脱硫、再生反应器的结构基本相同, 再生气中 SO_x 浓度 $\geq 4\%$, 其中 SO_2 浓度为 2% , 需将其催化氧化, 然后用浓硫酸吸收 SO_3 , 制得浓硫酸。该工艺的三个阶段都是在较高温度情况下进行的, 所以解决材质的腐蚀问题就显得更加重要了。该工艺过程复杂, SO_2 和铁矿渣之间的气固相反应是一个十分复杂的反应, 其反应动力学模型现在还无深刻的研究, 所以从理论上难以指导该脱硫反应, 该法的另外一个缺点是动力消耗大, 脱硫、再生反应器均为移动床、操作稳定性差, 设备造价高。

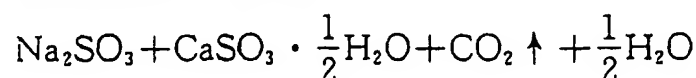
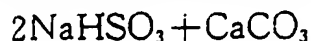
电子束烟气干法脱硫是新近开发的一种技术, 能同时脱氮脱硫、占地面积小、产品可以作为化肥, 投资和运行费用较低。其基本原理为: 高能电子束使烟中的硫、氮、氧、水蒸汽等电离和活化, 生成大量的自由基和单原子。然后这些活性物质使硫、氮氧化物氧化成硫酸和硝酸, 再与事先注入的氨中和, 生成硫铵和硝铵。但该法有两个问题有待解决, 其一是高频高压型加速器中的箔窗和阴极灯丝的寿命短, 和烟气脱硫操作的连续性不相适应, 其二是电子加速系统的强辐射是否含对人体产生有害影响还有待考证。

湿法脱硫工艺较多, 然而国内外厂家主要采用的方法有双碱法, 石灰石——石灰法, 氨吸收法, 氧化镁法, 稀硫酸法等。

双碱法使用的是钠化合物 (Na_2SO_3 、 Na_2CO_3 、 NaOH) 先将 SO_2 气体吸收, 然后将吸收了 SO_2 气体的溶液和石灰进行再生反应。其重要反应有:

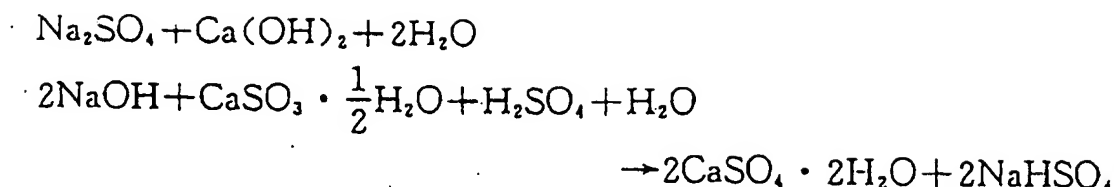


用石灰石进行再生的再生反应:



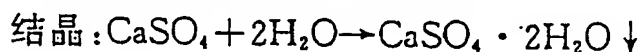
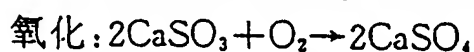
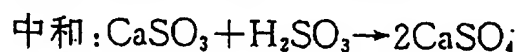
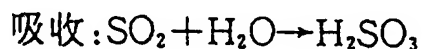
这种方法的缺点是吸收过程生成的硫酸钠不易除去, 除去它可采用以下列两种

方式:



前者反应要求系统有一定的 OH^- 浓度和较高的 SO_3^{2-} 浓度,后者加入硫酸,降低系统 pH 值以实现转化反应,这样做是不经济的。

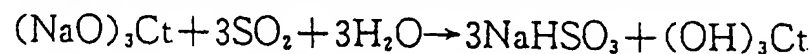
石灰——石灰石法目前在美国和日本使用较为普遍,中国的珞璜电厂、上海闸北电厂均采用了这种工艺,其主要反应有:



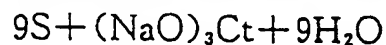
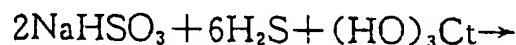
该工艺的主要缺点是容易结垢、堵塞设备、给脱硫系统连续操作增加了困难,而且存在着所需原料(优质石灰)资源短缺、而产品(石膏)滞销的矛盾。

亚硫酸钠循环吸收法克服了石灰法的部分缺点,使得 SO_2 转变成硫酸实现变废为宝,脱硫效率高,脱硫负荷可以在较大的范围内变化,吸收液的用量可随 SO_2 的量的变化而变化,脱硫装置的可靠性和利用率高,不存在结垢堵塞问题。但该法也存在着两个明显不足之处:首先是废气中的氧使一部分 Na_2SO_3 氧化成 Na_2SO_4 ,消耗一定量的碱,所以在生产中必须不断补充 NaOH 。其次是排放的 Na_2SO_4 中的 Na_2SO_3 必须进行深一步加工,不然会引起二次污染。

柠檬酸钠法(Sodium Citrate)的主要反应有



净化过的烟气在吸收塔顶放空,吸收塔底部排出的溶液进入还原器内与 H_2S 气体反应生成元素硫。



由还原器底部出来的含硫的柠檬酸钠浆液泵入浮选槽,硫粉末由浮选槽上部输送至过滤,系统而得到固态硫磺,含柠檬酸钠的滤液送至吸收塔循环使用,尽管柠檬酸钠法脱硫工艺比较简单,操作稳定,吸收液循环使用、系统闭路循环,但从经济上考虑,工业上用贵重的柠檬酸钠脱硫是不可取的。

膜法工艺是一种新近研究的回收 SO_2 的工艺,用钠碱(Na_2SO_3 , Na_2CO_3 , NaOH)作吸收剂,经吸收反应后主要产物有亚硫酸氢钠,然后利用膜电渗析技术将其转变为可再循环使用的 NaOH 和 Na_2SO_3 ,同时生成的亚硫酸溶液通过解吸装置转化为浓的二氧化硫气体,进行深度加工利用,通常认为该工艺由吸收过程、分水部分、硫酸盐释放三部分组成,膜电渗析脱硫技术是一种新开发的污染小,可回收硫的新技术,但目前在膜的质量和使用寿命没有取得突破进展的情况下,我们还不能肯定膜电渗析脱硫能否得到大面积推广应用。

本发明以燃煤烟气和硫酸亚铁为原料,以过氧化氢、二氧化氯、或氯酸钾(钠)为氧化剂,以铁或氮氧化物为催化剂,以氢氧化钠为调节剂,如果以氯酸钠为氧化剂其工艺控制条件为:

物料摩尔比:

$$[\text{SO}_2 + \text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} / [\text{Fe}^{2+}]_{\text{T}} < 1.46$$

$$[\text{SO}_2]_{\text{T}} / [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{T}} < 0.5$$

$$[\text{H}_2\text{O}] / [\text{FeSO}_4 + \text{SO}_2]_{\text{T}} < 14.0$$

氧化剂消耗摩尔比:

$$[\text{NaClO}_3]_{\text{T}} / [\text{Fe}^{2+}]_{\text{T}} = 0.25 \sim 0.4, [\text{NaClO}_3]_{\text{T}} / [\text{SO}_2]_{\text{T}} = 0.55 \sim 0.75$$

反应温度: $35 \sim 100^\circ\text{C}$

调节剂氢氧化钠的消耗摩尔比: $[\text{NaOH}] / [\text{Fe}^{3+}]_{\text{T}} = 0.04 \sim 0.08$

由于本发明采用燃煤烟气中的硫资源为原料生产废水处理药剂—液体聚合硫酸铁,不仅缓和了国内硫酸市场紧张的状况,而且实现以费治费,变费为宝。本工艺的问世将改变长期以来烟气脱硫给企业带来沉重的经济负担的局面。产品液体聚合硫酸铁的经济效益和社会效益给该工艺带来了巨大的生命活力。

由于本发明采用的二氧化氯,过氧化氢,氯酸钾(钠)是极强的氧化剂,所以氧化 Fe^{2+} 和 SO_2 所需的反应条件缓和,对设备要求低、能耗低。

本发明过程中,氮氧化合物可以作为催化氧化参与 Fe^{2+} 的氧化以及

由于本发明反应过程中无废气、废渣、废水产生,所以不会对环境产生二次污染。

附图为该脱硫方法工艺示意图

下面对本发明结合附图和实施例进一步说明。

经过预处理装置〈降温除尘〉[1]的烟气从吸收塔[2]的底部进入吸收塔[2],配制好一定浓度的硫酸亚铁溶液和氟酸钠溶液从高温槽[3]和高温槽[4]流出并在吸收塔内与烟气异向流动接触,反应所得产物进入吸收液循环槽[6]并经由循环泵[7]打入吸收塔[2]顶部进行再吸收过程,循环槽中的一部分液体流入聚合铁产品槽,如果聚铁产品质量欠佳,可由槽[9]内的氢氧化钠溶液调节,从塔顶出来的烟气经烟囱[5]排放出去。

烟气的流量为 $5000\text{m}^3/\text{hr}$ 、烟气中 SO_2 浓度为 1500ppm 、硫酸亚铁和氟酸钠分别配成质量浓度为 33.3% 的水溶液,硫酸亚铁水溶液的流量控制在 $6.218\text{kg}/\text{min}$,氟酸钠水溶液流量控制在 $3.505\text{kg}/\text{min}$,待吸收液循环槽中液体比重大于 1.45 ,全铁重量含量大于 $\geq 10\%$ 时,将其引流到聚合铁产品槽[8]中进一步调节,即用槽[9]中的氢氧化钠调节产品的盐基度到 8% 以上。吸收液循环槽中半成品的温度和烟气流量、硫酸亚铁及氟酸钠的流速有关,该例所列举的工艺条件决定了吸收循环槽内体系的温度为 $85\pm 3^\circ\text{C}$ 。

说明书附图

